

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103823

(P 2 0 0 0 - 1 0 3 8 2 3 A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int. Cl.

C08F290/02
2/14
2/22
C09D133/08
133/14

識別記号

F I
C08F290/02
2/14
2/22
C09D133/08
133/14

テマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全17頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-269313

(22) 出願日 平成11年9月22日 (1999. 9. 22)

(31) 優先権主張番号 60/101415

(32) 優先日 平成10年9月22日 (1998. 9. 22)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウエスト 100

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】結晶性側鎖を有するアクリルポリマー組成物

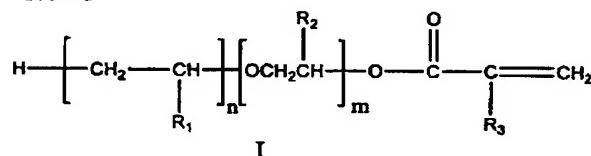
(57) 【要約】

量%、を含む、ポリマー。

【課題】 耐久性、組成およびガラス転移温度の融通性、耐候性、極性および非極性基体への接着性、極性ポリマーおよび無機成分との相溶性、および耐水性を提供する低成本のポリマー組成物の提供

【解決手段】 重合単位として、A) 以下の式(I)を有する、合成ワックスモノマー、1から50重量%未満、

【化1】



[式中、R₁ は H および C₁₋₁₅ から選択され、R₂ は H および C₁₋₆、アルキルから選択され、R₃ は H および C₁₋₁₅ から選択され、n は 9-115 であり、m は 0-1370 である]

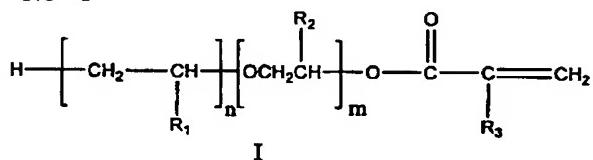
B) 少なくとも1種の第2のモノマー、50から99重

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合単位として、

A) 以下の式(1)を有する、合成ワックスモノマー、
1から50重量%未満、

【化1】



【式中、R₁はHおよびCH₃から選択され、
R₂はHおよびC₁～C₅アルキルから選択され、
R₃はHおよびCH₃から選択され、
nは9～115であり、
mは0～1370である】

B) 少なくとも1種の第2のモノマー、50から99重量%、

を含む、ポリマー。

【請求項2】 式(1)を有する合成ワックスモノマーを3から45重量%、少なくとも1種の第2のモノマーを55から97重量%含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 式(1)を有する合成ワックスモノマーを4から40重量%、少なくとも1種の第2のモノマーを60から96重量%含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項4】 少なくとも1種の第2のモノマーが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリル酸アミド、ビニル芳香族モノマー、置換エチレンモノマー、後架橋可能な基を有する官能性モノマー、多官能性モノマー、およびこれらの混合物から選択される、請求項3記載のポリマー。

【請求項5】 1) 合成ワックスモノマーと溶剤を含む溶液を冷却して、スラリーを形成し、

2) スラリーと少なくとも1種の第2のモノマーを混合し、反応混合物を形成し、

3) 反応混合物を開始剤の存在下で重合する、

ことを含むポリマーの製造方法。

【請求項6】 1) 少なくとも1種の第2のモノマーに合成ワックスモノマーを溶解して溶液を調製し、

2) 水と少なくとも1種の界面活性剤を混合し、第2の溶液を形成し、

3) 第1の溶液と第2の溶液を混合し、モノマーエマルションを形成し、

4) 反応容器に加熱した水を投入し、

5) モノマーエマルションと少なくとも1種の開始剤を反応器に加え、モノマーエマルションを重合する、ことを含むポリマーの製造方法。

【請求項7】 請求項1記載のポリマーを含む組成物を基体に施用することを含む、被覆方法。

【請求項8】 式(1)を有する合成ワックスモノマー

10

が3から45重量%、少なくとも1種の第2のモノマーが55から97重量%存在する、請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 式(1)を有する合成ワックスモノマーが4から40重量%、少なくとも1種の第2のモノマーが60から96重量%存在する、請求項7記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1のポリマーを基体に施用し、ポリマーで被覆された第1の基体を形成し、第2の基体をポリマーで被覆された第1の基体に施用することを含む、接着剤としてポリマーの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 アクリルポリマーは、耐久性、組成およびガラス転移温度(T_g)の融通性、耐候性、極性基体への接着性、多くの極性ポリマーおよび無機成分との相溶性のような、多くの有用な特性を有している。それぞれの特性は望ましいものであるが、それらの全てを1つのポリマーにおいて具備するのは困難である。1つの特性を得るためににはしばしば他の特性を犠牲にしなければならない。なぜなら、ポリマーの特性はポリマーの組成、分子量、および T_g に依存するからである。たとえば、低い T_g は接着剤用途に使用されるポリマー組成物にとっては望ましいものであるが、低い T_g のポリマーは良好な耐久性を提供しない。

【0002】 さらに、アクリルポリマーは一般に非晶質であるので、結晶性の望まれるすべての用途は使用できない。それらはほとんどの非極性基体、たとえばポリオレフィンによく接着しない。非晶質のアクリルポリマーは、耐水性および耐久性において、ポリオレフィンと比較すると劣っている。したがって、組成物として耐久性、組成およびガラス転移温度(T_g)の融通性、耐候性、極性および非極性基体への接着性、極性ポリマーおよび無機成分との相溶性、および耐水性を提供する低コストのポリマー組成物に対する要求がある。

【0003】 アクリルポリマーとオレフィンポリマーの望ましい特性を1つのポリマーにおいて併せ持つための従来の方法としては、アクリルポリマーとオレフィンポリマーを物理的に混合するか、またはオレフィンモノマーとアクリルモノマーとを共重合することが挙げられる。これらの方法は満足できるものではなかった。アクリルポリマーとポリオレフィンの物理的混合は、これらの2つのポリマーが非相溶性であるので、通常有用な組成物を与えない。オレフィンモノマーとアクリルモノマーとを共重合する方法は、2つのモノマーの間の反応性が低いので、困難である。さらに、2つのモノマーの共重合は、通常、向上された特性ではなく、それぞれのホモポリマーの平均化された特性を与える。

【0004】 米国特許第5387450号は、この課題の解決を図った。この特許は、重合単位として結晶質の側鎖モノマーを含み、接着剤として有用なポリマー組成

50

物を開示する。結晶質側鎖の溶融温度以下では、ポリマーは非粘着性である。結晶質側鎖の溶融温度以上では、ポリマーは粘着性接着剤となる。組成物には、少なくとも50重量%の結晶質側鎖モノマーを含むことが必要とされる。結晶質側鎖モノマーは、側鎖として14から22個の炭素原子を含むアクリルレートまたはメタアクリレートである。この特許は、上記の特性のいくつかを有するポリマーを得るための方法を提供するが、依然として未解決の課題が存在する。この特許の結晶質側鎖モノマーは低い融点を有し、側鎖の炭素数の多い結晶質側鎖モノマーよりも、有機溶媒により溶解する。したがって、より高い溶融温度を必要とし、有機溶媒への溶解度が小さい、側鎖の炭素数がより多い結晶質側鎖モノマーを利用する方法がこの特許には開示されていない。さらに、結晶質側鎖モノマーが比較的新しく、その特殊な構造のため、他のモノマー成分の数倍のコストがかかるという課題がある。このような理由のため、上記の特性を保持したまま、1つのポリマーにおける結晶質側鎖モノマーの量を最小限にすることが望ましい。'450特許の開示にもかかわらず、組成物として耐久性、組成およびガラス転移温度(T_g)の融通性、耐候性、極性および非極性基体への接着性、極性ポリマーおよび無機成分との相溶性、および耐水性を提供する低コストのポリマー組成物に対する要求がある。

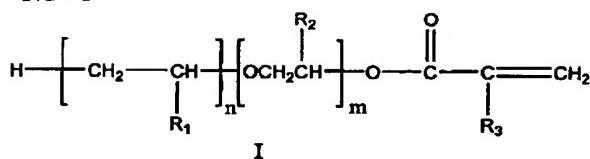
【0005】所望のポリマー組成物を得るために、本発明者は50重量%未満の合成ワックスモノマー(synthetic wax monomer:SWM)を含むアクリルバックボーンを有するポリマーを調製した。この合成ワックスモノマーは結晶質ポリエチレン側鎖を有し、したがって、結晶質側鎖モノマー(cristallizable side chain monomer)である。本発明のコポリマーにより得られる1つの利点は、1つのポリマー成分を会合させることにより、物理的な架橋ができることがある。この会合は結晶化できることで、または単に相分離であることもできる。前記の物理的架橋は永久的なものではなく、加熱によりデクロスリンク(decrosslink)することができる。そのような物理的架橋により、バックボーンポリマーマトリックスはネットワーク様構造(network like structure)を形成するが、会合ブロック(association blocks)の溶融温度以上にポリマーが加熱されると、完全にデクロスリンクされることができる。加工上または柔軟性のために、バックボーンポリマーの分子量または T_g を減少させなければならない場合に、ネットワーク構造の形成は、物理特性の損失防止を助ける。

【0006】第1の態様において、本発明は、重合単位として、

A) 以下の式(I)を有する、合成ワックスモノマー、1から50重量%未満、

【0007】

【化2】



【0008】[式中、R₁はHおよびCH₃から選択され、R₂はHおよびC₁～C₅アルキルから選択され、R₃はHおよびCH₃から選択され、nは9～115、好ましくは12～90、より好ましくは15～50であり、mは0～1370、好ましくは0～65、より好ましくは0～50である]

B) 少なくとも1種の第2のモノマー、50から99重量%、を含む、ポリマーを提供する。

【0009】従来では、上記のようなポリマー組成物を調製することは困難であった。たとえば、「450特許は、1ショットの溶液重合によりモノマーを重合していた。溶液重合方法においては、SWMをより均一にポリマー中に導入するために、重合反応器にSWMを徐々に添加できることが望ましい。有機溶媒の量を減少させ、またはなくすために、エマルション重合またはサスペンション重合が好ましい。」450特許はこの点については触れていない。したがって、SWMを含むポリマーを調製する方法に対して、引き続き要求があった。

【0010】本発明者は、SWMを含むポリマーを調製するために、いくつかのアプローチをおこなった。ひとつのアプローチでは、SWMスラリーをSWMの重合の前に調製した。このスラリーを溶液ポリマーまたはサスペンションポリマーを調製するために使用することができる。溶液重合方法においては、スラリーは追加のモノマーまたは有機溶媒と混合され、開始剤と共に反応器に供給されることができる。サスペンション重合方法においては、スラリーは開始剤および水性溶液と混合され、重合される。

【0011】第2の態様において、本発明は、
1) 合成ワックスモノマーと溶剤を含む溶液を冷却して、スラリーを形成し、
2) スラリーと少なくとも1種の第2のモノマーを混合し、反応混合物を形成し、
3) 反応混合物を開始剤の存在下で重合する、
ことを含む、スラリーからのポリマーの製造方法を提供する。

【0012】第3の態様において、本発明は、
1) 少なくとも1種の第2のモノマーに合成ワックスモノマーを溶解して溶液を調製し、
2) 水と少なくとも1種の界面活性剤を混合し、第2の溶液を形成し、
3) 第1の溶液と第2の溶液を混合し、モノマー-エマル

ションを形成し、

4) 反応容器に加熱した水を投入し、

5) モノマー-エマルジョンと少なくとも1種の開始剤を反応器に加え、モノマー-エマルジョンを重合する、ことを含む、エマルジョンからのポリマーの製造方法を提供する。

【0013】第4の態様において、本発明は、本発明のポリマーを含む組成物を基体に施用することを含む、被覆方法を提供する。

【0014】本明細書においては、(メタ)アクリル酸の用語は、アクリル酸およびメタアクリル酸の両者を意味する。同様に、本明細書においては、(メタ)アクリレートの用語は、アクリレートおよびメタアクリレートの両者を意味する。本発明におけるSWMは、C₂からC₈、好ましくはC₃からC₅のエチレン性不飽和(メタ)アクリレートモノマーまたはそれらのメトキシレートをいい、C₂からC₈の合成ワックスアルコールから形成される。一般に、SWMはC₂からC₈の合成ワックスアルコールまたはそれらのメトキシレートとアルキル(メタ)アクリレートを、ジルコニアウム触媒および適当な禁止剤の存在下で反応させることにより形成されるが、公知の他の方法により製造することもできる。好適なアルコールまたはエトキシレートは、Baker Petrolite, Inc. Houston, Texasから、商標名UnilinまたはUnitexとして利用できる。好適なSWMの例としては、Unilin350, Unilin450, Unilin550, Unilin700, およびUnitex450のアクリレートまたはメタアクリレートエステルがあげられる。ポリマー中のSWMの量は、典型的には、本発明のポリマーの合計重量に基づいて、1重量%から50重量%未満、好ましくは3重量%から45重量%、より好ましくは4重量%から40重量%、もっとも好ましくは5重量%から35重量%である。

【0015】少なくとも1種の第2のモノマーは、エチレン性不飽和モノマーであることができる。適当なエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸およびメタアクリル酸、ならびにそれらのエステルがあげられる。一般に、該(メタ)アクリレートは、C₁からC₂、(メタ)アクリレートである。この(メタ)アクリレートの量は、典型的には、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、50重量%から99重量%未満、好ましくは55重量%から97重量%、より好ましくは60重量%から96重量%である。アルキル(メタ)アクリレートの例としては、メチルメタアクリレート(MMA)、エチルメタアクリレート(EMA)、メチルおよびエチルアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート(BMA)およびアクリレート(BA)、イソブチルメタアクリレート(IBMA)、ヘキシルおよびシクロヘキシルメタアクリレ

ト、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、2-エチルヘキシルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、デシルメタアクリレート、イソデシルメタアクリレート(IDMA、分岐C₁)、アルキル異性体混合物に基づく)、ウンデシルメタアクリレート、ドデシルメタアクリレート(ラウリルメタアクリレートとも呼ばれる)、トリデシルメタアクリレート、テトラデシルメタアクリレート(ミリストルメタアクリレートとも呼ばれる)、ペントデシルメタアクリレート、ドデシル-ペントデシルメタアクリレート(DPMA)；ドデシル、トリデシル、テトラデシル、およびペントデシルメタアクリレートの直鎖および分岐鎖異性体混合物；ラウリル-ミリストルメタアクリレート(LMA)、ドデシルおよびテトラデシルメタアクリレートの混合物、ヘキサデシルメタアクリレート、ヘプタデシルメタアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、ノナデシルメタアクリレート、コシルメタアクリレート、エイコシルメタアクリレート、セチル-エイコシルメタアクリレート(CEMA)；ヘキサデシル、オクタデシル、コシル、およびエイコシルメタアクリレートの混合物、セチル-ステアリルメタアクリレート(SMA)、並びにヘキサデシルおよびオクタデシルメタアクリレートの混合物があげられる。1以上の(メタ)アクリレートの混合物も使用できる。

【0016】少なくとも1種の第2のモノマーとして有用な、他の好適なエチレン性不飽和モノマーはビニル芳香族モノマーであり、たとえば、スチレン(Sty)、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、パラ-メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレンなどがあげられる。ビニル芳香族モノマーには、置換されたそれらの対応物も含まれ、たとえば、フッ素、塩素または臭素のようなハロゲン基を1以上有するハロゲン化誘導体；およびニトロ、シアノ、アルコキシ、ハロアルキル、カルボアルコキシ、カルボキシ、アミノ、アルキルアミノ誘導体などが含まれる。ビニル芳香族モノマーは、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、0から50重量%、好ましくは0から30重量%の量で使用することができる。

【0017】少なくとも1種の第2のモノマーとして有用な、他の好適なエチレン性不飽和モノマーは、窒素含有環状化合物、およびそれらの構類縁体であり、たとえば、2-ビニルピリジンまたは4-ビニルピリジンのようないニルピリジン類、低級アルキル(C₁-C₈)置換炭素ビニルピリジン類、たとえば2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-3-エチル-5-ビニルピリジン；メチル置換キノリンおよびイソキノリン類、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、N-ビニルビロリドン、ビニルイミダゾール、N-

ビニルカルバゾール、N-ビニルスクシンイミド、アクリロニトリル、o-, m-, またはp-アミノスチレン、マレイimid、N-ビニルーオキサゾリドン、N, N-ジメチルアミノエチル-ビニル-エーテル、エチル-2-シアノアクリレート、ビニルアセトニトリル、N-ビニルフルタリイミドがあげられる。さらに、N-ビニル-チオ-ビロリドン、3-メチル-1-ビニル-ビロリドン、4-メチル-1-ビニル-ビロリドン、5-メチル-1-ビニル-ビロリドン、3-エチル-1-ビニル-ビロリドン、3-ブチル-1-ビニル-ビロリドン、3, 3-ジメチル-1-ビニル-ビロリドン、4, 5-ジメチル-1-ビニル-ビロリドン、5, 5-ジメチル-1-ビニル-ビロリドン、3, 3, 5-トリメチル-1-ビニル-ビロリドン、4-エチル-1-ビニル-ビロリドン、5-メチル-5-エチル-1-ビニル-ビロリドン、3, 4, 5-トリメチル-1-ビニル-ビロリドン、および他の低級アルキル置換N-ビニルビロリドン類があげられる。窒素含有環状化合物、およびそれらの構類縁体は、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、0から50重量%、好ましくは0から30重量%の量で使用することができる。

【0018】少なくとも1種の第2のモノマーとして有用な、他の好適なエチレン性不飽和モノマーは、置換されたエチレンモノマー、たとえば、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、臭化ビニリデン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸(AA)および対応するアミドおよびエステル、メタアクリル酸(MAA)および対応するアミドおよびエステルがあげられる。置換されたエチレンモノマーは、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、0から50重量%、好ましくは0から30重量%の量で使用することができる。

【0019】少なくとも1種の第2のモノマーとして有用な、他のアクリル酸およびメタクリル酸誘導体は、置換アルキルアクリレートおよびメタアクリレート、ならびに置換アクリルアミドおよびメタアクリルアミドモノマーである。これらの例としては、アルキル基が、たとえば、フッ素、塩素または臭素のようなハロゲン基で置換された(メタ)アクリレート；ニトロ、シアノ、アルコキシ、ハロアルキル、カルボアルコキシ、カルボキシ、アミノ、アルキルアミノ誘導体、グリシジル(メタ)アクリレートなどがあげられる。置換アルキルアクリレートおよびメタアクリレート、ならびに置換アクリルアミドおよびメタアクリルアミドモノマーは、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、0から50重量%、好ましくは0から30重量%の量で使用することができる。

【0020】少なくとも1種の第2のモノマーとして使用することのできる置換されたモノマーのそれぞれは、単一のモノマーであっても良く、またはアルキル部分の

炭素数が異なるものの混合物であってもよい。それぞれのモノマーのアルキル部分は直鎖または分岐鎖であることができる。

【0021】ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーも、少なくとも1種の第2のモノマーとして、本発明において使用することができる。本発明において好適に使用されるヒドロキシアルキルメタアクリレートおよびアクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート(HEMA)、1-メチル-2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、および2-ヒドロキシブチルアクリレートがあげられる。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、本発明の組成物のポリマーの合計重量に基づいて、0から50重量%、好ましくは0から30重量%の量で使用することができる。

【0022】少なくとも1種の第2のモノマーとして、使用することができる置換(メタ)アクリレートモノマーの他の例としては、アルキル基にジアルキルアミノ基を有するアルキルメタアクリレートおよびアクリレートモノマーがあげられ、たとえば、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、およびジメチルアミノエチルアクリレートがあげられる。

【0023】少なくとも1種の第2のモノマーとして、使用することができる置換(メタ)アクリレートモノマーの他の例としては、前述した窒素含有環状化合物、およびジアルキルアミノアルキルメタアクリルアミドおよびアクリルアミドモノマー、たとえば、N, N-ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチルメタアクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、N-(1, 3-ジフェニル-1-エチル-3-オキソブチル)メタアクリルアミド、N-(1-メチル-1-フェニル-3-オキシブチル)アクリルアミド、および2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アミノエチルエチレンウレアのN-メタアクリルアミド、N-メタアクリルオキシエチルモルホリン、ジメチルアミノブチルアミンのN-マレイミドなどがあげられる。

【0024】たとえば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ホスホエチルメタアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチル-1-ブロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、モノエチルイタコネート、モノメチルフマレ

ート、モノブチルマレート、および無水マレイン酸のようなエチレン性不飽和酸モノマーもまた、本発明のポリマーにおいて少なくとも1種の第2のモノマーとして使用することができる。エチレン性不飽和酸モノマーは、ポリマーの重量に基づいて、0から20重量%の量で使用することができる。

【0025】本発明のポリマーは、直鎖または分岐鎖であることができ、部分的に架橋されることもできる。ポリマーは、後架橋可能であることができる。後架橋可能であるとは、ポリマーが重合の間に反応しない基であって、重合の後に反応して架橋を提供することができるような反応基を有することを意味する。ポリマーの物理形態はペレット、ビーズ、エマルション、溶液またはチャンク(chunks)であることができる。ポリマーは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された場合に、5,000から5,000,000、好ましくは10,000から2,000,000、より好ましくは20,000から1,000,000の分子量を有する。ポリマーは、示差走査熱量計(DSC)で測定された場合に、20°Cから110°Cの融点を有することができる。本発明のポリマーを調製するために、他の方法を使用することもできる。好適な方法としては、溶液重合、水性サスペンション重合、および水性分散重合があげられ、これらはバッチ式でも、半連続式でもよい。

【0026】本発明のスラリー重合方法においては、SWMと溶媒を含む溶液を、SWMが結晶として溶液から沈殿するまで冷却することによりスラリーが形成される。この方法は、溶液重合方法およびサスペンション重合方法において使用することができる。溶液重合の実施態様では、SWMは有機溶媒と混合され、SWMが溶融し、溶解されるまで加熱し、その後攪拌しながら冷却されることができる。好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、キシレン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカン、デカリンなどがあるが、これらに限定されるものではない。冷却後、他のモノマーを加えることができる。好適なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリル酸アミド、ビニル芳香族モノマー、置換されたエチレンモノマー、後架橋可能な基を有する官能性モノマー、多官能性モノマー、およびこれらの混合物を包含する上記のモノマーから選択することができる。

【0027】サスペンション重合方法の実施態様においては、SWMは他のモノマーおよび水性溶液と混合され、SWMが溶融し、有機相に溶解するまで加熱される。混合物は、重合が開始する温度以下に冷却され、ついで開始剤が添加される。混合物は攪拌され、開始剤を有機相に均一に加える。開始剤を含む冷却された混合物

10

20

30

40

50

はついで加熱され、攪拌速度を上げて分散液を形成し、重合を開始させる。水性溶液は重合液滴(polymerizing droplet)を安定化させるために、懸濁剤/分散剤を含むことができる。懸濁剤/分散剤は、混合物の総重量に基づいて0.01から5重量%で使用することができる。好適な懸濁剤/分散剤としては、ポリアルキルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースまたは種々の他のセルロース物質、ポリビニルビロリドン、天然ゴム、粉末分散剤、およびポリ(メタ)アクリル酸ホモポリマーまたはコポリマーのナトリウム塩があげられる。

【0028】分散重合方法の実施態様においては、少なくとも1種の第2のモノマー中のSWMを含む溶液が提供される。この方法では、少なくとも1種の第2のモノマー中のSWMの混合物を、合成ワックスモノマーが上記のように溶融し、溶解するまで加熱することにより、溶液を得ることができる。溶液を、第2の水性界面活性剤溶液と混合し、モノマー/エマルションを得ることができる。

【0029】分散重合方法の一つの態様においては、第1の溶液の少なくとも1種の第2のモノマーは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリル酸アミド、ビニル芳香族モノマー、置換されたエチレンモノマー、後架橋可能な基を有する官能性モノマー、多官能性モノマー、およびこれらの混合物を包含する上記のモノマーから選択することができる。

【0030】分散重合方法の第2の態様においては、第1の溶液の少なくとも1種の第2のモノマーは、SWMを含むポリエチレンブロックから選択することができる。この場合には、第2のSWMは第1のSWMの水性分散剤として作用する。ポリ(エチレン-b-エチレンオキサイド)-アクリレート(Unitox 450アクリレート)のようなSWMは、これらの目的に適している。同様な低分子量の、重合可能な(メタ)アクリレート末端基を有しないジブロックポリマー、たとえばポリ(エチレン)-b-ポリ(エチレンオキサイド)-OH(Unitoxエトキシレート)も、分散剤として使用することができる。分散剤は、第1の合成ワックスモノマーの合計重量に基づいて、0から20重量%、好ましくは1から15重量%、より好ましくは2から10重量%の量で使用することができる。

【0031】どちらの分散重合方法の実施態様においても、第2の溶液は水性界面活性剤溶液であることができる。界面活性剤はモノマー混合物の合計重量に基づいて、0.1から5重量%の量で使用することができる。界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、またはカチオン性であることができる。アニオン性界面活性剤またはアニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の混合物が好ましい。

【0032】本発明の方法においては、反応混合物は少なくとも1種の第2のモノマーとSWMを混合することにより、形成される。SWMと混合される少なくとも1種の第2のモノマーの量は、SWMの重量に基づいて、50から99重量%、好ましくは60から97重量%、より好ましくは65から95重量%の範囲である。合成ワックスモノマーと混合される少なくとも1種の第2のモノマーは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリル酸アミド、ビニル芳香族モノマー、置換されたエチレンモノマー、後架橋可能な基を有する官能性モノマー、多官能性モノマー、およびこれらの混合物を包含する上記のモノマーから選択することができる。

【0033】本発明の方法においては、重合を開始するのに十分な温度で、反応混合物と開始剤を反応器に共供給することにより、または反応混合物を反応器内でバッチ重合することにより、モノマーを重合することができる。典型的には、反応器は75から110℃の温度である。開始剤は、好ましくは水不溶性であり、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド、過硫酸塩、アゾ開始剤、レドックス開始剤、および他の公知のフリーラジカル開始剤から選択することができる。開始剤の一部は、末端基としてポリマー中に導入される。使用される開始剤の量は、一般に、全モノマーの重量に基づいて0.05から5重量%である。

【0034】分散重合方法はラテックスポリマーを与える。スプレードライ、凍結乾燥、または凝固のような任意の公知の方法により、ラテックスからポリマーを単離することができる。サスペンション重合方法は、ポリマービーズを与える。ポリマービーズは濾過により単離することができる。溶液重合方法は、良溶媒が使用された場合には均一のポリマー溶液を与える。トルエン、キレン、およびデカリンが良溶媒の例として挙げられる。溶液からポリマーを単離する場合には、貧溶媒を使用する。貧溶媒とは、高温ではポリマーが可溶性であるが、低温では溶解しない溶媒をいう。貧溶媒の例としては、ヘプタン、ヘキサン、または他の飽和アルカン溶媒が挙げられる。ポリマーは、溶液を冷却した後に濾過することにより単離することができる。固体が単離される場合には、固体は溶媒を含むことができ、周囲温度で真空乾燥してニートポリマーチャンク(neat polymer chunks)を得ることができる。脆い固体は溶媒で稀釈し、再加熱して溶液を形成し、攪拌しながら冷却し、真空濾過し、ブナーロート上で空気乾燥し、固体のポリマーチャンクを得ることもできる。

【0035】本発明のポリマーの製造方法において、分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。好適な連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタンなどのような有機チオール化合物が挙げられる。連

鎖移動剤は、全モノマー混合物の重量の0から10重量%で使用することができる。本発明のポリマーの製造方法において連鎖移動剤を使用する場合には、連鎖移動剤の一部は末端基としてポリマー中に導入される。本発明のポリマーのサスペンション重合方法において、有機モノマーの水性相への溶解度を減少させるために塩を使用することができる。塩は、混合物の合計量に基づいて0から8重量%で使用することができる。好適な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。本発明のポリマーのサスペンション重合方法において、合成ワックス(メタ)アクリレートの他のモノマーへの溶解度を改良するために、有機溶媒を使用することができる。有機溶媒は、合成ワックス(メタ)アクリレートの合計重量に基づいて0から200重量%、好ましくは0から100重量%の量で使用することができる。

【0036】本発明のポリマーの分散重合方法において、水性相のpHを維持するために緩衝剤を使用することができる。好適な緩衝剤としては、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムの炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、リン酸塩、および硼酸塩が挙げられる。緩衝剤は組成物の合計重量に基づいて0から5重量%の量で使用することができる。硝酸ナトリウムまたは過硼酸ナトリウムを、本発明のポリマーの分散重合方法において、水性相における望ましくないすべての重合を禁止するため、ラジカル禁止剤として使用することができる。ラジカル禁止剤は組成物中の水の合計重量に基づいて、0から1%の量で使用することができる。

【0037】本発明の製造方法により調製されたポリマーは、ホットメルト接着剤、ホットメルトシーラント/コーティング剤、プラスチック添加剤、相溶化剤、織物バインダー、ルーフマスチック剤、トラフィックペイント、バリアまたは保護被覆、粉体塗料、木材およびメソソニー材料用の耐水性シーラー、床ワックス、織物の撥水剤、農業製品における殺菌剤または他の活性成分のキャリアポリマー等の用途において有用である。上記の被覆用途に使用するために、ポリマーはバインダー、顔料、添加剤およびフィラーのような材料と配合し、それぞれの用途に適した被覆組成物を調製することができる。被覆組成物は、ついで基体に塗布され、乾燥される。被覆組成物は、スプレー、ディッピング、または他の公知の方法により塗布することができる。好適な基体としては、ビニル、ポリプロピレン、金属、木材、セメント、紙、不織布、織物、および他の公知の基体が挙げられる。被覆組成物は、周囲条件下で乾燥することができる。被覆組成物の乾燥を助けるために、強制風を使用することができる。被覆組成物を乾燥する際に加熱することもできる。強制風は加熱することができ、または被覆された基体を加熱されたオーブン中に置くこともできる。加熱温度は35から110℃の範囲であることができる。

【0038】本発明のポリマーは、乾燥粉体塗料組成物としても有用である。乾燥粉体塗料組成物用には、ポリマーは上記の方法により固体として単離される。乾燥ポリマーは、0.1から50ミクロン、好ましくは0.25から35ミクロン、より好ましくは0.5から25ミクロンの範囲のサイズの粒子を製造するのに適した任意の粉碎装置によって粉碎し、粉末にすることができる。粒子サイズはコールターレス、光散乱粒子サイズ分析機により測定することができる。好適な粉碎装置は、アトリションミル、流体エネルギーミル、コロイドミル、振動ボールミル（振動エネルギーミル）、ピンミル、ボールミル、ローラーミル、並びに自生粉碎機（autogenous mill）および半自生粉碎機である。第1のミルがサイズを例えば100から1000ミクロンに小さくし、第2のミルが粒子サイズを所望の範囲にさらに小さくするというように、ミルを組み合わせてスピードを上げることもできる。そのような例としては、たとえば、最初にハンマーミルを使用し、ついでCBMills Inc (Buffalo Groveland) 製のDyno-Millのような半自生粉碎機で粉碎する方法が挙げられる。乾燥粉末は基体に塗布され、加熱してフィルムを形成し、冷却することができる。好適な基体としては、ビニル、ポリプロピレン、金属、木材、セメント、紙、不織布、織物、および他の公知の基体が挙げられる。乾燥ポリマー粉末は60°Cから150°Cの範囲の温度で加熱し、フィルムを形成することができる。

10
20

きる。フィルムはついで、周囲温度で貯蔵するかまたは冷却された強制風により冷却することができる。

【0039】ポリマーは、接着剤としても有用である。接着剤の用途には、ビニル、ポリプロピレン、金属、木材、セメント、または紙のような基体にポリマーを塗布して第1のポリマーで被覆された基体を形成する。ポリマーは液体または固体であることができる。固体ポリマーの場合、ポリマーはついでポリマーの融点まで加熱される。ついで第2の基体を第1のポリマーで被覆された基体に施す。第2の基体は、ビニル、ポリプロピレン、金属、木材、セメント、紙、または剥離紙から選択することができる。ポリマーはついで乾燥され、冷却される。ポリマーは周囲条件で乾燥することができる。被覆組成物の乾燥を助けるために、強制風を使用することができる。被覆組成物を乾燥する際に加熱することもできる。強制風は加熱することができ、または被覆された基体を加熱されたオーブン中に置くこともできる。加熱温度は35から110°Cの範囲であることができる。ポリマーは、周囲温度で貯蔵するかまたは冷却された強制風により冷却することもできる。

【0040】以下の実施例は、本発明のポリマー、本発明の方法、本発明のポリマーを製造するための他の方法、および本発明のポリマーの種々の用途における有用性を示すものである。実施例においては、以下の略号が使用される。

SWM1=Unilin 550MA	平均C _{4,0} のメタアクリレート
SWM2=Unilin 550A	平均C _{4,0} のアクリレート
SWM3=Unilin 700MA	平均C _{5,0} のメタアクリレート
SWM4=Unilin 700A	平均C _{5,0} のアクリレート
SWM5=Unilin 350A	平均C _{2,5} のアクリレート
SWM6=Unilin 350MA	平均C _{2,5} のメタアクリレート
SWM7=Unilin 425A	平均C _{3,5} のアクリレート
SWM8=ベヘニルアクリレート	
SWM9=Unithox 450A	
	平均C _{3,0} -b-平均(CH ₂ CH ₂ O) _{10.5} のアクリレート

SWM10=Unithox 450MA	
	平均C _{3,0} -b-平均(CH ₂ CH ₂ O) _{10.5} のメタアクリレート
DISP1=Unilin 450エトキシレート	
DISP2=Unilin 550エトキシレート	
IBOMA=イソボルニルメタアクリレート	

【0041】プロセス1を使用したポリマーの調製（溶液/スラリー）

75.0gのSWM4と131.3gのヘプタンの混合物を加熱し、溶液を形成した。溶液を磁気的に攪拌し、冷却した。冷却の間、SWM結晶が溶液から沈殿した。温度が50-60°Cになったとき、150.0gのブチルアクリレートを加えた。溶液温度は40°Cに下がつ

50

た。150gのメチルメタアクリレートをついで溶液に加えた。溶液温度は30°Cに下がった。混合物を室温まで冷却し、容易に攪拌できるスラリーを得た。開始剤溶液を6.3gのLupersol 575(t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート)と26.6gのヘプタンから調製した。25.3gのモノマースラリーと、39.2gのヘプタンを、C-スター、熱電

対、窒素入口、およびモノマースラリーと開始剤溶液のための別個の供給ラインを取り付けた1リットルの4口フラスコに計り入れた。この混合物を窒素雰囲気中で搅拌し、約8.5℃で穏やかな還流が開始するまで加熱した。開始剤溶液の2.1gをついで加えた。透明な淡黄色の溶液が得られた。10分間保持した後、モノマースラリーと開始剤溶液の同時供給を開始し、溶液の穏やかな還流を維持するために十分な熱を加えた。3時間後、合計で269.1gのモノマースラリーが供給され、温度は10.2℃になった。どちらの供給も15分間停止され、ついで開始剤溶液の残りが25分間で供給された。15分間保持した後、混合物を室温に冷却した。ポリマーが結晶化し、6.5%のポリマーと3.5%のヘブタンを含む脆い固体を得た。この固体の一部を周囲温度で真空乾燥し、ニートポリマーチャンクを得た。6.5%固形分の物質の一部を、追加のヘブタンを加えてほぼ30%固形分に稀釈し、再加熱して透明溶液を形成し、ついで搅拌しながら7℃に冷却し、真空濾過し、ブナーフ斗上で空気乾燥し、6.5%固形分の物質を真空乾燥して得たものと同様な固形ポリマーチャンクを得た。

【0042】プロセス2を使用したポリマーの調製（サスペンジョン重合）

500mlの4つロフラスコ中の0.75gのNaH₂PO₄・2H₂Oに、100.0gの脱イオン水と分散剤EM-2B（メタアクリル酸コポリマーのナトリウム塩）の22.5%水性溶液3.75gとを加え、pH 6.7の透明な溶液を得た。この透明溶液に32.0gのブチルメタアクリレートと10.0gのSWM1を加えた。窒素スイープ下に、この混合物をゆっくりと搅拌し、穏やかに還流するまで加熱し、SWM1を溶融し、溶解し、ほぼ透明な溶液を得た後、5.6℃に冷却した。8.0gのブチルメタアクリレート中の、0.53gの9.5%Lupersol 1575の溶液をついで加えた。搅拌速度を大きくし、混合物を9.5℃で10分間再加熱した。サスペンジョンを該温度で2時間搅拌し、ついで冷却した。濾過によりポリマービーズを採取し、脱イオン水でリーンし、室温で乾燥させた。

【0043】ビーズのキャラクタリゼーション

150℃で30分で測定したときの固形分は平均で9.1%であった。ポリマー固形分の収量は48.9g、または理論値の97.7%であった。ガスクロマトグラフィー（GC）で測定した残留アクリルモノマーは、2969ppmのBMAであった。室温でテトラヒドロフランに溶解するポリマー固形分の割合は7.8%であった。150℃に加熱したとき、ビーズは流動しフィルムを形成した。ポリマーのDSCはガラス転移温度（T_g）が28℃であることを示し、単一の溶融温度67℃を有することを示した。後者は、SWMがアクリルポリマー中に均一に導入されていることを示している。

【0044】プロセス3を使用したポリマーの調製（溶

50

液重合）

熱電対、温度コントローラー、バージガス入り口、バージガス出口を有する水冷還流凝縮器、搅拌機、Insta-Thermジャケットを有する添加漏斗、およびジャケットを有しない添加漏斗を1リットルの反応容器に取り付けた。122.50gのブチルアクリレート（純度100%）、192.76gのメチルメタアクリレート（純度99.85%）、0.70gのLupersol 1575、および0.35gのドデシルメルカプタンの均一混合物316.34gである、モノマー混合物Aをジャケットを有しない添加漏斗に入れた。43.76gのSWM4（純度80.0%）と17.50gのトルエンとの均一混合物56.88gであるモノマー混合物Bを、90℃から100℃に加熱され、維持されているジャケットを有する添加漏斗に入れた。モノマー混合物Aの10%（31.63g）とモノマー混合物Bの10%（6.13g）、および87.50gのトルエンを反応容器に入れ、ついで窒素で30分間フラッシュし、加熱して反応容器の内容物を9.5℃にした。反応容器の内容物を9.5℃にした後、モノマー混合物Aとモノマー混合物Bの両方の残部を60分間にわたり、均一に反応容器に加えた。モノマー混合物の添加終了後、反応容器の内容物を9.5℃に30分間保持した。30分保持の後、重合温度を100℃にあげ、1.40gのLupersol 1575と35.00gのトルエンを含む液の供給を開始した。供給液は60分間にわたり均一に加えられた。供給終了後、バッチを100℃で60分保持した。60分の保持の後、真空により、トルエンをバッチから除去した。バッチは120℃、25mmHgで、1時間真空にされた。このようにして形成された生成物は、GPC測定によれば、ポリマー固形分が97.8重量%であり、分子量が341,000であった。

【0045】プロセス4を使用したポリマーの調製（バッチ分散重合）

SWM2（25g）を80ないし85℃で75gのスチレンに溶解した。溶液が均一になった後、80℃にあらかじめ加熱されたブチルアクリレートを溶液に加えた。混合物を搅拌し、均一に保った。別の容器で、200gの脱イオン水と2.5gの60%界面活性剤水性溶液Rhodapex CO436を90℃に加熱した。モノマー溶液を水／界面活性剤溶液に加え、15,000rpmで、30秒のオンーオフサイクルで数回均一化し、モノマーエマルションを粘稠にした。上記のモノマーエマルションを調製しつつ、800gの脱イオン水を3リットルの丸底フラスコ中で80℃に加熱した。このフラスコには凝縮器、熱電対、メカニカルスターラー、反応器の上部空間に正圧の窒素流れを与えるための窒素ガス入り口が取り付けられていた。加熱されたモノマーエマルションが反応器に投入され、ついで0.7gのt-ブチルペルオクトエートが加えられた。反応混合物は80

℃で4時間、攪拌しながら保持された。反応終了後、混合物を室温に冷却した。

【0046】プロセス5を使用したポリマーの調製(半連続式分散重合)

SWM5(60g)と、ポリエチレン-*b*-ポリエチレンオキシド分散助剤DISP1(6g)を互いに混合し、溶融するまで加熱した。攪拌しながら、528gのブチルアクリレート、12gのメタアクリル酸、および3gのn-ドデシルメルカプタンからなる混合物を、SWM5とDISP1の混合物に加えた。溶液を85℃に加熱し、均一になるまで攪拌した。別の容器で、600gの脱イオン水と、21.4gの28%界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)水性溶液を90℃に加熱した。加熱されたモノマー溶液と加熱された界面活性剤水溶液を混合し、15,000rpmで、30秒のオン-オフサイクルで数回均一化し、モノマーエマルションを粘稠にした。穏やかに攪拌しながら、モノマーエマルション

を40℃以下に冷却し、2gの*t*-ブチルペルオクトエートをモノマーエマルションに加え、少なくとも10分攪拌した。上記のモノマーエマルションを調製しつつ、200gの脱イオン水を3リットルの丸底フラスコ中で85℃に加熱した。このフラスコには凝縮器、熱電対、メカニカルスターラー、反応器の上部空間に正圧の窒素流れを与えるための窒素ガス入り口が取り付けられていた。モノマーエマルションの半分が反応器に投入された。混合物を30分間反応させた。モノマーエマルションの残りの半分を、ポンプにより2時間かけて、徐々に反応器に加えた。モノマーエマルションの供給終了後、反応混合物は85℃で1時間保持され、ついで室温に冷却された。以下のサンプルが上記の方法により調製された。

【0047】

【表1】

サンプル No.	組成	製造プロセス
1	1 DISP 1 / 2 MAA / 88 BA / 10 SWM 5	5
2	1 DISP 1 / 2 MAA / 88 EHA / 10 SWM 5	5
3	1 DISP 2 / 29 IBOMA / 2 MAA / 59 BA / 10 SWM 2	5
4	30 Sty / 60 BA / 10 SWM 1	4
5 *	33 Sty / 67 BA	4
6	30 Sty / 59 BA / 1 MAA / 10 SWM 1	4
7	15 Sty / 73 BA / 2 MAA / 10 SWM 1	4
8	40 Sty / 5 MMA / 10 BA / 5 MAA / 40 SWM 2	4
9	25 Sty / 30 MMA / 20 BA / 25 SWM 2	4
10	26 Sty / 52 BA / 2 MAA / 20 SWM 2	4
11	20 Sty / 58 BA / 2 MAA / 20 SWM 2	4
12	29 Sty / 59 BA / 2 MAA / 10 SWM 9	4
13 *	88.9 BA / 11.1 AA	3 H
14	80 BA / 10 MAA / 10 SWM 1	3 H
15	80 BA / 10 MMA / 10 SWM 1	3 H
16	78 BA / 10 MMA / 2 AA / 10 SWM 1	3 H
17	83 BA / 10 MMA / 2 AA / 5 SWM 1	3 H
18	83 BA / 10 MMA / 2 AA / 5 SWM 3	3 H
19	83 BA / 10 MMA / 2 AA / 5 SWM 10	3 H
20	83 BA / 10 MMA / 2 AA / 5 SWM 6	3 H
21 *	40 BA / 60 MMA	3
22 *	35 BA / 65 MMA	3
23 *	30 BA / 70 MMA	3
24 *	25 BA / 75 MMA	3
25	40 BA / 55 MMA / 5 SWM 4	3
26	35 BA / 60 MMA / 5 SWM 4	3
27	30 BA / 65 MMA / 5 SWM 4	3
28	50 BA / 40 MMA / 10 SWM 4	3
29	45 BA / 45 MMA / 10 SWM 4	3
30	40 BA / 50 MMA / 10 SWM 4	3

【0048】

【表2】

(続 き)

サンプル No.	組 成	製造プロセス
31	35 BA / 55 MMA / 10 SWM 4	3
32	30 BA / 60 MMA / 10 SWM 4	3
33	50 BA / 30 MMA / 20 SWM 4	3
34	45 BA / 35 MMA / 20 SWM 4	3
35	40 BA / 40 MMA / 20 SWM 4	3
36	35 BA / 45 MMA / 20 SWM 4	3
37	30 BA / 50 MMA / 20 SWM 4	3
38 *	40 BA / 60 SWM 4	3
39 *	40 BA / 60 SWM 2	3
40 *	40 BA / 60 SWM 7	3
41 *	40 BA / 60 SWM 5	3
42	60 BA / 40 SWM 7	3
43	60 BA / 40 SWM 5	3
44	80 BA / 20 SWM 7	3
45	80 BA / 20 SWM 5	3
46 *	45 BA / 55 MMA	3
47	47 BA / 43 MMA / 10 SWM 1	3 H
48	10 Sty / 33 MMA / 47 BA / 10 SWM 2	4
49 *	40 BA / 60 SWM 8	3
50	60 BA / 40 SWM 8	3
51	80 BA / 20 SWM 8	3
52	90 BA / 10 SWM 8	3
53	90 BA / 10 SWM 5	3
54	90 BA / 10 SWM 7	3
55	80 BMA / 20 SWM 1	2
56	80 BMA / 20 SWM 1 / 1 nDDM	2
57	60 BMA / 40 SWM 1	2
58	60 BMA / 40 SWM 1 / 1 nDDM	2
59	60 BMA / 40 SWM 1 / 2 nDDM	2

* = 比較例

SWM = 合成ワックスモノマー

H = トルエンの代わりにヘプタンを使用、反応は 90 °C で行った。

【0049】接着試験

接着性を測定するために、ASTMテープテスト(D 359-90)が用いられた。基体は熱可塑性ポリオレフィン(TPO) : Dexter D/S 756-67およびポリプロピレン(PP) : Himont SB 823であった。ブラーク(plaque)をイソプロパノールでゆるやかに拭いた。サンプルをワイヤーウoundロッド(wire wound rod)を使用してドローダウンし、30分間50°Cで加熱した。サンプルを恒温室で1週間乾燥した後、接着試験を行った。結果を表1に示す。

【0050】表1

サンプル	T P O	P P
4 7	5	4. 5
5 *	0	1
6	2	2

* : 比較例

5 = 良好な接着

0 = 接着せず

【0051】上記のデータは、本発明のポリマーが接着剤として有用であり、通常良好な接着が困難である基体についても接着剤として有用であることを示している。

【0052】不織布および織物における撥水性

本発明のポリマー組成物が、布処理用の配合物におけるバインダーとして使用された。ポリマーは10重量%で配合物に加えられた。配合物はBirch Brothers バッダー上で、圧力0.17 MPa、速度8メートル/分でバッドされた。バインダーの含浸量は6重量%であった。サンプルはMathisオープン中、150°Cで4分乾燥された。乾燥されたサンプルは、ATA TCC試験法22-1980 Water Repellency Spray Testにより評価された。結果を表2に示す。

【0053】

表2

サンプル	評価
対照 (配合物をパッドしていない)	0
4 8	8 0
1 1	7 0

【0054】上記のデータは、本発明のポリマーは不織布および織物用途において撥水剤として有用であることを示している。

【0055】フロアポリッシュにおけるワックスの置換試験

本発明のポリマー組成物を試験するために以下のフロア

材料 (添加順)	重量部
水	30. 73
ケーン CG / IPC	0. 03
アクリゾル 644 (42%)	5. 52
Fluorad FC-129 (50%)	0. 02
ジエチレングリコールエチルエーテル	5. 78
トリフロビレングリコールメチルエーテル	1. 02
Rhoplex 1412 (38%)	45. 76
Epolene E-43N (40%)	4. 35
Poly Emulsion 325N35 (35%)	4. 97
SE-21	0. 02

【0057】フロアポリッシュは実験室における光沢試験のために黒色ビニル (B. V.) 上に塗布され、実験室におけるブラックヒールマークおよびスカッフ試験のために黒色ビニル組成物のタイル (B. V. C.) 上に塗布された。フロア試験は市販のビニルフロアタイル上で行われた。

【0058】ブラックヒールマークおよび耐スカッフ試験

実験室試験は、Chemical Specialty Manufacturers Association Bulletin No. 9-73に記載されている方法において、ゴムキューブの代わりにゴム靴かかと

ポリッシュ配合が使用された。配合物におけるアクリルバインダー／アルカリ膨潤性樹脂／ワックスの比率は75/10/15であった。市販のワックスである、Epolene E-43NおよびPoly Emulsion 325N35を、等量の本発明のポリマー組成物で置換した。ワックスを含まない対照サンプルにおいては、Epolene E-43NおよびPoly Emulsion 325N35を取り除いた分を補うよう、Rhoplex 1421の量を等量増やした。

【0056】

を用いておこなった。1-10の段階で評価を行った。10が最良の性能を示す。フロア試験は商業ビルの歩道において付けられたマークにより評価した。

静的摩擦係数 (Static Coefficient Of Friction: S. C. O. F.)

30 S. C. O. F. は、James Friction Testing Machineによる、4回の測定の平均により決定された。

光沢：光沢はASTM D1455の方法により測定された。上記の試験の結果は表3および4に示される。

【0059】

【表3】

表 3

サンプル	粒子サイズ	光沢	ブラックマーク	耐スカッフ性	S.C.O.F.
4	257	10/41	6	4, 軽度	0.83
PE Wax *	150	16/49	8	7	0.54
No Wax *	NA	18/52	6	5	0.90

PE Wax / No Wax = 比較例

NA = 測定せず

【0060】

【表4】

表 4

サンプル	P.S.	B.V.	B.V.C.	ブラックマーク	耐スカッフ性	S.C.O.F.
12	240	69 / 89	19 / 49	5	6	0.78
11	375	39 / 73	11 / 41	8, 軽度	7	0.72
9	326	18 / 42	7 / 29	5	9	0.77
10	351	16 / 44	7 / 30	5, 軽度	6	0.74
8	418	9 / 31	3 / 17	6	9	0.74
PE *	150	76 / 90	19 / 49	9	8	0.64

P.S. = 粒子サイズ(nm)

B.V. = 黒色ビニル光沢 20°/60°

B.V.C. = 黒色ビニル組成物光沢 20°/60°

* = 比較例

【0061】サンプル4、11、および12は、UHS Tan Buffer Padを取り付けたプロパン床研磨機で定期的に磨かれている、通行量の多い玄関で

さらに試験された。結果を表5および6に示す。

【0062】

【表5】

表 5

サンプル	I.G.	Burn.	1週	2週	3週	耐スカッフ性	B.M.
4	21 / 65	44 / 76	26 / 46	47 / 73	54 / 55	8	9
PE *	30 / 69	32 / 68	23 / 34	27 / 68	42 / 51	9	8

I.G. = 初期光沢 20°/60°

Burn. = 研磨後光沢 20°/60°

1週 = 20°/60° 光沢(研磨前 / 研磨後)

2週 = 20°/60° 光沢(研磨後)

3週 = 20°/60° 光沢(研磨後, 1パス / 4パス)

B.M. = ブラックマーク

【0063】

【表6】

表 6

サンプル	I.G.	Burn.	1週	1週*	2週	2週*	耐スカッフ性
12	53 / 87	65 / 90	61 / 87	72 / 91	63 / 80	70 / 87	8 / 7
11	26 / 64(くもり)	67 / 90	59 / 89	71 / 91	56 / 78	69 / 86	8 / 7
PE *	54 / 91	65 / 90	62 / 89	69 / 88	51 / 80	67 / 86	9 / 8

I.G. = 初期光沢 20°/60°

Burn. = 研磨後光沢 20°/60°

1週 = 20°/60° 光沢

1週* = 20°/60° 光沢(1週間後、研磨後)

2週 = 20°/60° 光沢(2週間後)

2週* = 20°/60° 光沢(2週間後、研磨後)

耐スカッフ性 = 耐スカッフ性(1週間後 / 2週間後)

【0064】上記のデータは、本発明の組成物はその結晶性のため、床研磨によく耐えることを示している。

【0065】乾燥粉末塗料

本発明のポリマー組成物が、乾燥粉末被覆組成物としての有用性について試験された。ポリマーは Science Ware Micro Mill グラインダーにより粉碎された。それぞれの乾燥ポリマー粉末の 1 g が、アルミニウム秤量パンの上に置かれた。乾燥ポリマー粉末の残りは室温でジャーの中で貯蔵された。室温のサンプルは、24時間貯蔵後において自由流動粉末 (free flowing powders) の状態を保

持しているか否かが調べられた。秤量パン中のサンプルは、オープン内において、120°C、140°C、および 150°C で保持され、乾燥ポリマー粉末がフィルムを形成する温度と時間が測定された。乾燥ポリマー粉末塗料用には、120°Cから150°Cの範囲のフィルム形成温度が許容されるが、フィルムを形成するための時間は好ましくは3時間未満である。粉末安定性およびフィルムを形成する時間の結果は表7に示される。

【0066】

【表7】

表 7

サンプル	粉末安定性	120°C	140°C	150°C
21 *	S	> 3 時間	2.5 時間	NT
22 *	G	> 3 時間	2.5 時間	NT
23 *	G	> 3 時間	> 3 時間	2.5 時間
24 *	G	> 3 時間	> 3 時間	2.5 時間
25	G	> 3 時間	> 3 時間	2.5 時間
26	G	> 3 時間	> 3 時間	2.5 時間
27	G	> 3 時間	> 3 時間	> 3 時間
28	S	< 0.5 時間	NT	NT
29	G	1 時間	NT	NT
30	G	1.5 時間	NT	NT
31	G	> 3 時間	1.25 時間	NT
32	G	> 3 時間	> 3 時間	2.5 時間
33	G	0.75 時間	NT	NT
34	G	0.75 時間	NT	NT
35	G	0.75 時間	NT	NT
36	G	1.75 時間	NT	NT
37	G	1.75 時間	NT	NT
38	G	< 0.5 時間	NT	NT
39	G	< 0.5 時間	NT	NT
40	G	< 0.5 時間	NT	NT
41	G	< 0.5 時間	NT	NT
42	G	< 0.5 時間	NT	NT
43	T	NT	NT	NT
44	T	NT	NT	NT
45	T	NT	NT	NT
55	G	NT	NT	< 0.5 時間
56	S	NT	NT	< 0.5 時間
57	G	NT	NT	< 0.5 時間
58	G	NT	NT	< 0.5 時間
59	G	NT	NT	< 0.5 時間

G = 24 時間貯蔵後自由流動粉末

S = 若干粘着性, G ほどは自由流動性ではない。

T = 粘着性, 乾燥ポリマー粉末を形成しない。

NT = 未試験

* = 比較例

【0067】上記のデータは、本発明のポリマーが乾燥粉末塗料組成物として有用であることを示している。本発明のポリマーのいくつかの特性が、50重量%よりも多い合成ワックスモノマーを有するポリマーと比較され

た。データを表8に示す。

【0068】

【表8】

表 8

SWM / BA	サンプル / 評価				
	C ₂₀	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₀	C ₅₀
60 / 40	49 / P	41 / P	40 / P	39 / P	38 / P
40 / 60	50 / T	43 / S	42 / P	57 / P *	NT
20 / 80	51 / T	45 / T	44 / S	55 / P *	NT
10 / 90	52 / T	53 / T	54 / T	NT	NT

SWM / BA = 合成ワックスモノマーとブチルアクリレートの重量比

P = 安定な粉末、非粘着性、120 °Cでフィルム形成。

* = 150 °Cでフィルム形成試験を行った。

T = 粘着性、粉末を形成しない。

S = 若干粘着性、粉末を形成しにくい。

NT = 未試験

【0069】上記のデータは、50重量%よりも多い合成ワックスモノマーを有するポリマーは、合成ワックスモノマーの炭素鎖の長さに拘わらず、乾燥ポリマーを形成し、非粘着性であることを示している。合成ワックスモノマーはブチルアクリレートおよび本発明のポリマーに導入される他のモノマーよりもはるかに高価である。したがって、乾燥粉末ポリマーの特性を犠牲にすることなく、合成ワックスモノマーの量を60重量%以下にすることが望ましい。上記のデータは、60重量%の合成ワックスモノマーを含む乾燥粉末ポリマーの特性が、合成ワックスモノマーの炭素鎖の長さを大きくすることにより、40%の量で保持されることを示している。このデータは、乾燥粉末ポリマーの特性を犠牲にすることなく、合成ワックスモノマーの量を10から20重量%に

減らすことが可能であることを示唆している。

【0070】ホットメルトシーラント

本発明のポリマー組成物が、固体ポリマーをガラスまたはビニル基体に塗布することにより、ホットメルトシーラントとして試験された。サンプルはオープン中、80 °C、90 °C、および115 °Cで加熱された。加熱されたポリマーは、それぞれの温度でどのように溶融したか調べられた。ナイロンスクリーンをそれぞれの溶融したポリマーの上に施し、ポリマーを冷却し、Instron machineでスクリーンをポリマーで被覆された基体から引っ張り、接着を評価した。結果を表9に示す。

【0071】

【表9】

表 9

サンプル	溶融挙動			接着 (kg/m)	
	80 °C	90 °C	115 °C	ガラス	ビニル
13 *	不良	不良	不良	NT	NT
14	不良	不良	一部	214 - 321 C	A
15	一部	良好	良好	5 A	C
16	一部	一部	良好	18 - 36 A	A
17	一部	良好	良好	125 - 143 C	C
18	不良	一部	良好	179 - 250 C	A/C
19	一部	一部	良好	NT	C
20	良好	良好	良好	71 A	A

NT = 未試験

A = 界面破壊

C = 凝集破壊

* = 比較例

【0072】上記のデータは本発明のポリマーはホットメルトシーラントとして有用であることを示している。

【0073】木材処理剤

本発明のポリマー組成物が木材板に塗布され、木材用途における撥水剤の用途について試験された。1.8 cm × 1.8 cm × 1.8 cm (タンジェンシャル×半径×長さ) のさねはぎの白太材 (matcheted sawn wood board) をこの試験に使用した。木材は正

目で、平坦に鋸でひかれ、2.5 cmに6から10個の年輪があり、40から50%の秋材であった。サンプルは細かい刃の鋸で切断され、できる限りなめらかな表面を得た。ポリマー組成物および対照木材処理組成物を圧力処理により木材板に施した。試験された被覆組成物のそれぞれの処理量(重量%)において、2枚の木材板が本発明のポリマーで被覆された。被覆された木材は2週間乾燥された。サンプルは45%相対湿度において10

日間コンディショニングされた。サンプル重量が一定になり、湿分が平衡になるまでチェックされた。サンプルは精度0.001gで秤量された。サンプルはDynamical Swellometer装置を使用して試験され、1000分の1インチの膨潤を記録した。この装置は試験の間の膨潤値(Swell Value)を自動的に測定する。サンプルは、マイクロメーターを使用して半径、タンジェンシャル、および長さの寸法を測定され、記録された。サンプルは膨潤室の中に放射状に置かれ、試験の間に浮かばないように固定された。ついでサンプルは蒸留水で覆われ、100分間試験された。試験直後、サンプルを取り出し、精度0.001gで秤量された。再度、サンプルは、マイクロメーターを使用し

10

て半径、タンジェンシャル、および長さの寸法を測定され、記録された。撥水効率(WRE)を以下の式により測定した。

$$\%WRE = ((A - B) / A) \times 100$$

Aは10または100分における対照の膨潤値

Bは10または100分における本発明のポリマーの膨潤値

第1の木材板は4回測定された。第2の木材板は2回測定された。試験結果は平均された。結果は表10に示す。

【0074】

【表10】

表 10

被覆剤	量(重量%)	平均% WRE	
		10分	60分
ワックス*	0.6	87	51
硫酸銅クロム/ワックス*	0.6/0.6	83	53
4	1	72	41
	2.5	91	59
	5	82	44
7	1	-32 \$	-37 \$
	2.5	77	35
	5	93	70

* = 比較例

\$ = 実験のエラーと考えられる。

【0075】上記のデータは、本発明のポリマーが良好な耐水性を示し、木材処理用途に適していることを示している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 9 D 171/00

C 0 9 J 133/08

133/14

171/00

識別記号

F I

マーク(参考)

B

C 0 9 D 171/00

C 0 9 J 133/08

133/14

171/00

B

(72) 発明者 シン-イエイ・バーカー

アメリカ合衆国ワシントン州98072、ウッドインビル、ノースイースト、トゥー・ハンドレッド・トゥエンティー・ファースト・アベニュー・14333

(72) 発明者 リチャード・フォスター・メリット

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19034、フォート・ワシントン、シーリー・レン・18

(72) 発明者 ジェンウェン・フー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19446、ランズデール、トレイ・サークル・101

(72) 発明者 スコット・アラン・イビットソン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19426、トラップ、ペナッカーロード・121

(72) 発明者 ロバート・ハワード・ゴア

アメリカ合衆国ペンシルバニア州18966、サウサンプトン、クッシュモア・ロード・1388

(72) 発明者 マーサ・アリス・ハーポー・ウルファーズ
バーガー¹
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18944,
パーカジー, ベッドミンスター・ロード
2158